

⑫ 公開特許公報(A)

平3-26956

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月5日

G 01 N 27/416

7363-2G

G 01 N 27/46

3 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 電気化学式センサおよびその製造方法

⑯ 特 願 平1-161241

⑰ 出 願 平1(1989)6月24日

⑱ 発明者	金 川 仁 士	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑲ 発明者	相 澤 浩 一	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑲ 発明者	柿 手 啓 治	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑳ 出願人	松下電工株式会社	大阪府門真市大字門真1048番地	
㉑ 代理人	弁理士 松本 武彦		

明 細 書

1. 発明の名称

電気化学式センサおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 (110) シリコン基板の表面に絶縁層が形成されてなる絶縁基板の同一面上に、作用極、対極および参照極が設けられ、そのうち、参照極を形成する電極材料が他の電極と異なり、各極はそれぞれ電気化学反応に関与する反応部と外部回路への接続用の端子部とを備えてなり、各極の反応部の表面およびその間が電解質層で覆われているとともに、電解質層が、基板の表面に一体形成されたフレーム内に保持されてなり、作用極と対極の反応部が、垂直側面をもつ多数の凹凸部を備え、各極の端子部は、前記フレーム内にそれぞれ独立して突起状に形成されたバンプ部に設けられ、参照極のバンプ部の側面のうち、端子部と反応部との接続部分を設ける側面が傾斜面になっていることを特徴とする電気化学式センサ。

2 請求項1記載の電気化学式センサを製造す

る方法であって、(110) シリコン基板に対する凹凸形状の形成を異方性エッチングによって行い、その際のマスクングパターンが、作用極および対極の反応部に形成する凹凸部の側面の方向を、(111) 面あるいは(11 $\bar{1}$) 面の方向に合わせ、参照極のバンプ部の傾斜面の方向を、(111) 面あるいは(11 $\bar{1}$) 面の方向に対して55°もしくは145°の方向に合わせるように設定されていることを特徴とする電気化学式センサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、電気化学式センサおよびその製造方法に関し、詳しくは、電解反応を利用し、一酸化炭素、アルコール等のガスや蒸気その他を検知する検知器やバイオセンサ等として利用される電気化学式センサに関するものである。

(従来の技術)

種々のガス成分、例えば、水素、一酸化炭素等を検知する電気化学式センサは既知であり、種々

の刊行物にも詳細に記載されている。電気化学式センサは、一般には、作用極と言われる感知電極と対極、参照極の3つの電極が電解質中に設けてあり、感知すべきガス成分を作用極と接触させ、電子の交換によって該成分を酸化もしくは還元し、このときに作用極と対極との間を流れる電流によって、ガス成分の存在および濃度を検出するようになっている。

このような電気化学式センサは、高感度かつ低消費電力であるという利点がある。しかし、従来の電気化学式センサは、液体の酸電解質を使用し、各電極はガス透過膜を介して検知すべきガスと接する構造であるため、液体電解質の経時変化、液漏れ、材料腐食等の問題があった。そのため、検出部を小型化し難く、感度または出力が経時的に低下し、寿命が短いという重大な難点が生じていた。

上記のような難点を解決する方法として、米国特許第4, 227, 984号明細書、同第4, 265, 714号明細書には、固体ポリマー電解質

、3b、4bとからなる。反応部2a…の上および間にはガス透過性固体電解質5が充填されている。固体電解質5を絶縁基板1上に保持しておくために、絶縁基板1の表面には、各反応部2a…を囲むように環状のフレーム1aが設けられている。各端子部2bは、フレーム1aの外周面上に設けられてあって、固体電解質5の上方に露出した状態になっている。また、作用極2と対極3の反応部2a、3aの形成個所では、絶縁基板1の表面に小さな多数の凹凸が形成されており、その表面に形成された各反応部2a、3aにも凹凸部2c、3cが構成され、この凹凸部2c、3cの一部は固体電解質5の上に露出している。

上記構造において、各極の端子部2b…がフレーム1aの外周面上で固体電解質5から露出するように設けられているのは、つぎの理由による。すなわち、端子部2b…には、ハンダ付けや超音波ボンディング、熱圧着等の手段で外部回路への接続用リード線が接続されるが、このリード線と端子部2b…の接続部分あるいはリード線が、固

を用いた電気化学式センサが提案されている。その構造は、固体電解質膜の片面側に作用極と参照極を配置し、対極は、上記作用極と対向させて電解質膜の反対面側に配置されている。

しかし、上記先行技術では、固体電解質を有する可撓性フィルム上に電極を接着する必要があるとともに、ガス透過性固体ポリマー電解質の膨潤に伴う体積変化によって電極の剝離が生じ、感度および出力が低下するという問題があった。

上記問題を解決するために、プレーナ型の電気化学式センサが提案されている。第11図は、プレーナ型センサのうち、三次元凹凸構造を有するセンサの構造例を示している。絶縁基板1は、シリコン基板を基板材料として用い、異方性エッチングで所定の凹凸構造を形成した後、表面を二酸化ケイ素等の絶縁層1bで覆っている。この絶縁基板1に、蒸着、スパッタ等の手段で作用極2、対極3および参照極4を形成している。各極2…は、電気化学的反応に関与する反応部2a、3a、4aと、外部回路との接続を果たす端子部2b

体電解質5に接触すると、リード線材料やハンダ等が固体電解質5内に溶出したり、固体電解質5が汚染されたりする。また、リード線等が固体電解質5に接触することによって、制御電圧や検出信号に悪影響を与えるという問題もある。このような問題の発生を防止するために、各端子部2b…を固体電解質5と接触することのないフレーム1a上に設けているのである。

また、作用極2および対極3の反応部2a、3aに凹凸部2c、3cが設けられているのは、反応ガス、電解質および電極の3者が接触する部分を広くとれることによって、電気化学反応が引き起こされやすくなり、センサの感度や出力を向上させることが可能になるためである。

(課題を解決するための手段)

上記のような三次元凹凸構造を有するプレーナ型電気化学式センサにおいて、センサの小型化、高精度化を図るためには、各電極2…の作製方法についても、従来のマスクを用いた蒸着法やスパッタ法では充分に対応できないので、高精度パタ

ーンを作製可能なフォトリソグラフィ技術を利用することが要求されている。

また、前記のような絶縁基板1と一体形成されたフレーム1a、並びに、凹凸部2c、3c付きの反応部2a、3aを備えた構造を採用する場合、予め所定の凹凸形状が形成された絶縁基板1に対して、各電極2…の作製工程を行う必要がある。

ところが、各電極2…の端子部2b…を固体電解質5に接触させないために、各電極2…をフレーム1aの上方まで延長して形成しようとする、フレーム1aの段差状をなす垂直な内壁部分にも、フォトリソグラフィ技術を用いて、各電極2…を分離パターンニングしなければならない。

しかし、このような垂直な段差部分では、フォトリソグラフィ技術で各電極2…を分離パターンニングするのは極めて困難である。すなわち、フォトリソグラフィ技術では、感光性のレジストを用いてパターンニング用のマスクを形成するが、フレーム1aの垂直な内壁部分では、レジストが

ほとんど感光しないのである。そのため、例えば、ポジ型のレジストを用いた場合には、内壁部分のレジストが現像後に残ってしまうことになり、各電極2…毎の分離パターンニングが出来ない。これは、第12図に模式的に示しているように、垂直面を有する基板1全体にレジスト6を塗布し、垂直方向から光を照射して感光させようとしても（図中左側に示す）、垂直面のレジスト6は感光されずに残ってしまうためである（図中右側に示す）。

そのため、第11図に示す構造では、フレーム1aの垂直な内壁部分で、各電極2…が分離されずに全体がつながった状態（X箇所）になってしまうのであり、当然、各電極2…毎に異なるそれぞれの機能を発揮させることは出来なくなる。なお、上記ポジ型レジストを用いて、リフトオフ法で各電極2…を形成しようとする、レジスト6が残ったままのフレーム1a内壁部分では、電極金属が全て除去されてしまい、端子部2a…と反応部2b…とが分断されてしまう。

レジストとしてネガ型のものを用いた場合でも、第13図に示すように、レジスト6を除去する際に、垂直な内壁面全体のレジスト6が除去されてしまうので、フレーム1aの内壁部分で、各電極2…を構成する電極金属層が全て除去されて分離切断された状態になり、やはり、各電極2…の機能を果たせなくなる。なお、上記のようなネガ型レジストでリフトオフ法を行うと、レジスト6のないフレーム1a内壁部分では、電極金属全体がつながった状態で残ってしまう。

さらに、電気化学式センサを構成する3つの電極2…には、それぞれの電極2…の機能によって、適した電極材料があるので、電極によって材料を変える場合がある。例えば、作用極2および対極3の材料としては白金が好ましいのに対し、参照極4の材料としては金が好ましい等である。一般に作用極2と対極3はほぼ同じような機能を果たすので、同一の電極材料でよいが、参照極4は作用極2および対極3とは全く違った機能を果たさなければならないので、作用極2および対極3

と異なる材料を用いることが多い。

ところが、上記のように、各電極2…によって電極材料を変える場合には、異なる電極材料毎に、前記したようなフォトリソグラフィ技術を用いた電極パターンニングの作製工程を繰り返して行う必要がある。しかし、前記のように、フレーム1aの内壁面等の垂直面において、電極毎の分離パターンニングが形成できないと、異なる電極金属がつながったり重なったりした状態で、各電極2…が形成されることになる、このように、ひとつの電極2…で異なる電極材料が混在していると、各電極2…に要求される機能を十分に発揮することができなくなる。

フレーム1aの内壁面が垂直でなく傾斜面であれば、上記のような問題は解消されるのであるが、前記したように作用極2および対極3の反応部2a、3aに凹凸構造を設ける場合には、つぎのような問題がある。すなわち、反応部2a、3aの凹凸部2c、3cを高密度に形成して反応性を高めるには、絶縁基板1の凹凸部の側面を垂直に

形成して凹凸部の密度を高める必要がある。絶縁基板1の凹凸形状を異方性エッチングで形成する場合、(110)シリコン基板を用いれば、絶縁基板1の表面から垂直に掘り込まれていくので、凹凸部も良好に形成できるのであるが、そうすると、フレーム1aの内壁面等を傾斜面に形成することは出来ないのである。

そこで、この発明の課題は、前記したような電気化学式センサにおいて、各極の端子部が固体電解質の上方に露出した状態で配置されると同時に、各極の反応部に高密度な凹凸構造を備え、しかも各極が明確に分離された状態で形成された電気化学式センサ、および、その製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記課題を解決する、この発明のうち、請求項1記載の電気化学式センサは、(110)シリコン基板の表面に絶縁層が形成されてなる絶縁基板の同一面上に、作用極、対極および参照極が設けられ、そのうち、参照極を形成する電極材料が他

式センサで用いられている金、白金その他の電極材料からなり、めっき、蒸着、スパッタ等の通常の電極形成手段で絶縁基板の表面に形成されたものである。各極の形状は、通常の電気化学式センサと同様に自由に設定できる。すなわち、各極は、端子部と反応部とからなり、端子部は外部回路との接続が行い易い位置および形状で設けられ、反応部は電気化学反応が良好に行われるような位置および形状で設けられていればよい。

この発明では、作用極と対極とは同じ電極材料を用いるが、参照極のみには、作用極および対極と異なる電極材料を用いる。例えば、作用極と対極には白金を用い、参照極には金を用いるが、その他の電極材料の組み合わせでも実施可能である。

各極は、絶縁基板の表面に一体形成された堰状のフレーム内に設けられる。各極の反応部はフレーム内で絶縁基板の底面部分に形成されるが、各極の端子部は、フレーム内にそれぞれ独立して突起状に形成されたパンプ部に設けられる。

の電極と異っており、各極はそれぞれ電気化学反応に関与する反応部と外部回路への接続用の端子部とを備えてなり、各極の反応部の表面およびその間が電解質層で覆われているとともに、電解質層が、基板の表面に一体形成されたフレーム内に保持されてなり、作用極と対極の反応部が、垂直側面をもつ多数の凹凸部を備え、各極の端子部は、前記フレーム内にそれぞれ独立して突起状に形成されたパンプ部に設けられ、参照極のパンプ部の側面のうち、端子部と反応部との接続部分を設ける側面が傾斜面になっている。

絶縁基板は、表面が(110)結晶面であるシリコン基板を用い、その表面に所定の凹凸形状を形成した後、二酸化ケイ素などからなる絶縁層を形成して絶縁化したものである。(110)シリコン基板は、一般の半導体基板等として利用されている基板材料である。凹凸形状の形成および絶縁層の形成は、一般の半導体素子等の製造技術で用いられている通常の手段が採用できる。

作用極、対極および参照極は、通常の電気化学

フレームは、その内側に固体電解質を充填して、固体電解質を保持しておくものであり、フレームの形状は各極の外形よりも外側を囲めれば、角棒状その他の任意の形状で実施でき、フレームの高さは充分な厚みの固体電解質を充填しておける程度に設定しておけばよい。

パンプ部は、各極の端子部が固体電解質よりも上方に露出する程度の高さに形成され、外部回路と端子部との接続ができる程度の広さおよび形状で実施される。

参照極のパンプ部の側面のうち、端子部と反応部との接続部分を設ける側面を傾斜面にしておくが、その傾斜角度は、傾斜面に電極パターン形成用のレジストパターンを形成できる程度に設定する。すなわち、傾斜面に感光性レジストを塗布し、マスクパターンを介して垂直方向から露光したときに、傾斜面に配置されたマスクパターンにしたがってレジスト層が感光するところと感光しないところとを明確に形成できる程度の傾斜角度が必要である。傾斜面は、1面の傾斜面に参照極の

端子部と反応部との接続部分が設けられてあってもよいが、隣接する2面の傾斜面にまたがって、前記端子部と反応部との接続部分が設けられてあってもよい。パンプ部のその他の側面は垂直に形成して、隣接する作用極や対極のパンプ部との間隔を充分にとれるようにしておく。

作用極と対極の反応部には、多数の凹凸部が設けられる。凹凸部の高さは、固体電解質よりも少し上方に突出する程度が、センサの感度や出力を高める上で好ましいが、凹凸部が固体電解質で覆われる場合もある。凹凸部の形状および配置は、例えば、薄い板壁状の凹凸部を反応部の長手方向に沿って一定間隔で並べたもので実施されるが、その他、凹凸部を柱状に形成したり、凹凸部の配置を基盤目状や千鳥状にしてもよい。一定面積の反応部に凹凸部を効率良く配置するために、凹凸部の側面を垂直に形成しておく。

固体電解質は、通常の固体電解質型センサと同様の材料が使用でき、具体的にはナフイオン（商標名：デュボン社製）等が挙げられる。

基板の表面を、所定のマスクングパターンを有するエッチングレジストで覆った状態でエッチングすることによって、シリコン基板の結晶面によるエッチング性の違い、すなわち異方性を利用してシリコン基板を掘り込んでいく方法である。

エッチングレジストのマスクングパターンは、フレームやパンプ部あるいは反応部の凹凸形状にしたがって、シリコン基板の表面に所定のパターンで形成されるが、その際にシリコン基板の特定の結晶面の方向と各凹凸形状の輪郭線の方向を合わせる。すなわち、作用極および対極の反応部に形成する凹凸部の側面の方向を、 $(1\bar{1}1)$ 面あるいは $(1\bar{1}\bar{1})$ 面の方向に合わせる。これによって、凹凸部の側面が垂直方向にエッチングされることになる。また、参照極のパンプ部の傾斜面の方向を、 $(1\bar{1}1)$ 面あるいは $(1\bar{1}\bar{1})$ 面の方向に対して 55° もしくは 145° の方向に合わせる。これによって、エッチングで傾斜面が形成できることになる。マスクングパターンを、前記 55° の方向に合わせたものと 145° の方

この発明にかかる電気化学式センサは、前記したように、一酸化炭素やアルコール等のガス成分の検出を行うガスセンサのほか、各種のイオンセンサやバイオセンサ等、電気化学反応を利用して各種の物質を検出するものであれば、任意の用途に利用することができる。

請求項2記載の電気化学式センサの製造方法は、請求項1記載の電気化学式センサを製造する方法であって、 (110) シリコン基板に対する凹凸形状の形成を異方性エッチングによって行い、その際のマスクングパターンが、作用極および対極の反応部に形成する凹凸部の側面の方向を、 $(1\bar{1}1)$ 面あるいは $(1\bar{1}\bar{1})$ 面の方向に合わせ、参照極のパンプ部の傾斜面の方向を、 $(1\bar{1}1)$ 面あるいは $(1\bar{1}\bar{1})$ 面の方向に対して 55° もしくは 145° の方向に合わせるように設定されている。

(110) シリコン基板は、一般の半導体基板等と同様の方法で製造されたものを用いる。異方性エッチングによる凹凸形状の形成は、シリコン

向に合わせたものを隣接させて形成しておくこと、隣接部分から左右に広がるように傾斜する2面の傾斜面が形成できる。

異方性エッチングに用いるエッチングレジストの材料やエッチング液、あるいはエッチング処理条件等は、通常のシリコン基板に対するエッチング加工と同様に実施される。

異方性エッチングによって凹凸形状が形成されたシリコン基板は、表面を絶縁化して絶縁基板とする。絶縁化の方法は、熱酸化法によって表面に二酸化ケイ素の絶縁層を形成する等、通常の半導体製造等で採用されている絶縁化手段が採用できる。

凹凸形状を有する絶縁基板に対する、各極の形状、すなわち電極パターンの形成には、フォトリソグラフィ技術を用いる。具体的には、一般の半導体素子の製造技術において採用されている各種の手段方法を組み合わせ、例えば、電極金属層の形成、レジストの塗布、マスクを介した露光およびその後の現像によるレジストパターンの形成、

イオンミリング法等による電極金属層の不要部分の除去等を行う。この発明では、作用極および対極と参照極とに異なる電極金属を用いるので、上記のような工程を各電極金属毎に繰り返して行う。

具体的な製造工程は、通常の写真レジスト技術を用いた電極の形成と同様の条件で実施され、例えば、レジストとしては、ポジ型およびネガ型のレジスト材料があるが、何れを利用することもできる。電極パターンの形成には、イオンミリング法やリフトオフ法等があるが、何れの方法を利用してもよい。

(作 用)

請求項1記載の発明によれば、絶縁基板の材料として、(110)シリコン基板を用いるので、絶縁基板に必要とされる各種の凹凸形状が、異方性エッチングによって正確に能率良く形成され、フレームやパンプ部あるいは反応部の凹凸部等の形状が微細で正確になる。

作用極と対極の反応部が、多数の凹凸部を備え

ているので、電気化学的反應に關与する反應面積が増えてセンサの感度や出力が向上する。凹凸部が垂直側面を有するので、一定面積の反應部に高い密度で凹凸部を配置でき、前記反應面積の増大効果が高くなる。

各極の端子部を、フレーム内に形成された突起状のパンプ部に設け、このパンプ部が電解質層の上に露出しているため、端子部が電解質層に接触する心配がない。各極をフォトリソグラフィ技術を用いて形成する際には、従来のように、フレームの垂直な内壁を超えて外周上部までパターンニングする必要がなく、フレームの内部だけのパターンニングで各極が形成できる。

各極の端子部が独立したパンプ部に設けられているので、各極毎の分離パターンを、フレームの内側底面およびパンプ部の傾斜面のみに形成しておけばよく、フォトリソグラフィ技術によるパターンニングが困難な垂直面で各極を分離する必要がなくなる。すなわち、フォトリソグラフィ技術では、垂直面に分離パターンを形成することはで

きないが、平坦面および傾斜面であれば、自由にパターンニングすることができるのである。

参照極と他の電極すなわち作用極および対極との電極材料が異なっていることによって、作用極および対極と参照極とに、それぞれの電極の電気化学的な作用もしくは機能に適した材料を選択することができる。

このように異なる電極材料を組み合わせるには、各電極材料毎にフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニング工程を行うが、まず、作用極および対極の電極形成を行った後に、参照極の電極形成を行う場合、参照極の端子部と反応部との接続部分を設けるパンプ部の側面が傾斜面になっていれば、傾斜面では、露光によってレジストを残すのか除去するのかを任意に制御することができるので、先に形成した作用極および対極の電極金属層を傾斜面から確実に除去しておくことができる。したがって、作用極および対極を分離パターンニングした後、参照極を作製する際には、フレーム内側の平坦な底面およびパンプ部の傾

斜面から上面に対して、フォトリソグラフィ技術を用いて分離パターンニングを行えば、作用極および対極の電極金属層が残っている垂直な側面以外の部分に、参照極の電極金属層を形成して、目的とする形状の端子部および反応部からなる参照極を形成することができる。すなわち、作用極および対極の電極金属層と参照極の電極金属層とが互いに重なることがなく、確実に分離された状態で、異なる電極材料によるそれぞれの電極パターンを備えた電気化学式センサとなる。

請求項2記載の発明によれば、シリコン基板の表面を異方性エッチングで掘り込んで所定の凹凸形状を形成する際に、エッチングレジストによるマスクパターンを、凹凸形状の部分によって、結晶面の方向と一定の関係になるように設定することによって、エッチングによって掘り込まれる側面の傾斜状態を変えることができる。

すなわち、垂直な側面を掘り込むには(110)シリコン基板が適しており、傾斜面を形成するには(100)シリコン基板が適しているためであ

る。しかし、請求項1記載の発明にかかる電気化学式センサを製造するには、反応部の凹凸部側面等は垂直に形成し、参照極のバンク部の1側面のみを傾斜面に形成する必要がある。

そこで、この発明では、(110)シリコン基板を用いることによって、センサの大部分を占める垂直な側面を能率的に掘り込んでいけるようにしている。特に、作用極と対極の反応部に設ける凹凸部の側面では、確実に垂直側面が形成されるように、エッチングレジストのマスクパターンのうち、凹凸部の側面の方向を(111)面あるいは(11 $\bar{1}$)面の方向に合わせており、これによって、微細で高密度な凹凸部が形成される。

一方、傾斜面の必要な参照極のバンク部では、エッチングレジストのマスクパターンのうち、傾斜面の方向が、シリコン基板の(111)面あるいは(11 $\bar{1}$)面の方向に対して55°もしくは145°の方向になるように設定しておくことによって、エッチングで掘り込まれる面が傾斜することになり、所定の傾斜角度を有する傾斜面が形

る。

作用極20および対極30のバンク部12は矩形状をなし、バンク部12の四方の側面は垂直である。参照極40のバンク部12'は、反応部41側が尖った五角形状をなし、バンク部12'の側面のうち、五角形の尖った2辺の側面、すなわち反応部41と端子部42の接続部分を形成する箇所側面15は傾斜面であり、残りの3辺の側面は垂直面である。

作用極20および対極30は、バンク部12の上面および側面から絶縁基板10の底面までを電極材料で覆っており、バンク部12の上面全体が端子部22、32となっている。参照極40は、バンク部12'の傾斜面15、15から上面の一部までを電極材料で覆っており、端子部42がバンク部12'の上面一部だけに形成されている。

作用極20および対極30の反応部21、31には、細長い板壁状の凹凸部23、33が反応部21、31の長手方向に沿って一定間隔で多数形成されている。凹凸部23、33の上端は一部が

成できる。

(実施例)

第1図～第3図は、この発明にかかる電気化学式センサの構造例を示している。

(110)シリコン基板13の表面に、二酸化ケイ素からなる絶縁層14を形成して絶縁化させた絶縁基板10は、全体が矩形状をなし、外周縁に沿って堰状のフレーム11が設けられ、フレーム11の内側底面に、作用極20、参照極40および対極30が順番に並んでいる。フレーム11の内側には、固体電解質50が充填されている。各極20…は、それぞれ反応部21、31、41と端子部22、32、42からなる。端子部22…は、絶縁基板10の底面にそれぞれ独立して突起状に形成されたバンク部12、12'の上に形成され、反応部21…は、絶縁基板10の底面に形成されている。バンク部12、12'は、固体電解質50の上面に突出する高さに形成されており、バンク12、12'の上に形成された各端子部22…は固体電解質50の上方に露出してい

固体電解質50の上に突出して露出している。

第4図～第6図は、上記のような構造の電気化学式センサを製造する方法のうち、シリコン基板の加工工程を示しており、各図を参照しながら説明する。

まず、第4図は、シリコン基板の加工工程を模式的に示しており、この図にしたがって順次説明していく。

—工程(a)(第4図(a))—

(110)シリコン基板13の表面に、熱酸化法等で、エッチングレジストとなる二酸化ケイ素からなる酸化膜70を形成し、この酸化膜70の上に、ポジ型レジストパターン71を形成する。レジストパターン71は、シリコン基板13の表面のうち、前記フレーム11やバンク部12、12'および凹凸部33、23に相当する箇所を覆うように形成される。

第5図(a)は、レジストパターン71の全体構造を示しており、絶縁基板10の凹凸構造に対応する形状にレジストパターン71が形成されている

第5図(b)は、反応部21、31の凹凸部23、33に相当する個所のレジストパターン71を拡大して示しており、矩形状のレジストパターン71の長辺が、シリコン基板の結晶面のうち、表面の(110)面と、(1 $\bar{1}$ 1)面あるいは(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)面との交線 ℓ と一致するように設定されている。したがって、凹凸部23、33の側面の方向が上記(1 $\bar{1}$ 1)面あるいは(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)面の方向と一致することになる。

また、第5図(c)は、参照極端子部42に相当する個所のレジストパターン71を拡大して示しており、五角形状のレジストパターン71のうち、水平な底辺およびその両端の垂直な側辺は、シリコン基板の(110)面と、(1 $\bar{1}$ 1)面あるいは(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)面との交線 ℓ と一致するとともに、尖った2辺のうち一辺は、上記交線 ℓ と $\theta_1 = 55^\circ$ になる線 k_1 と一致し、残りの一辺は、上記交線 ℓ と $\theta_2 = 145^\circ$ になる線 k_2 と一致するように設定されている。この、 k_1 および k_2 に

方向に掘り込まれる個所ができています。

—工程(d)〔第4図(d)〕—

シリコン基板13に所定の凹凸形状が掘り込まれた後、酸化膜70を除去する。その後、再び熱酸化法等で二酸化シリコン等からなる絶縁層14をシリコン基板13の凹凸形状を含む表面全体に形成することによって、シリコン基板13の表面が絶縁化されて絶縁基板10となる。絶縁層14の厚みは、例えば1 μ m程度になるようにする。

第6図は、上記のようにして製造された絶縁基板10の構造を示しており、外周に沿ってフレーム11が形成され、その内側に、パンプ部12、12'および多数の凹凸部16が形成されている。各凹凸形状の側面のうち、フレーム11の内側面、凹凸部16の全側面、パンプ部12の全側面、および、パンプ部12'の3方の側面については、(1 $\bar{1}$ 1)面または(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)面の方向と同じ方向になるので、垂直に掘り込まれた垂直面となっている。パンプ部12'の尖った2方の側面15、15は、前記(1 $\bar{1}$ 1)面または(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)

一致する辺がパンプ部12'の傾斜面に相当することになる。

なお、フレーム11に相当する個所のレジストパターン71は、第5図(a)に示すように、(110)面と、(1 $\bar{1}$ 1)面または(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)面との交線 ℓ と一致する方向に形成されている。

—工程(b)〔第4図(b)〕—

上記のようなレジストパターン71をマスクとして、フッ酸の希釈溶液で酸化膜70をパターンエッチングする。酸化膜70のパターニングが完了すれば、レジストパターン71は除去する。

—工程(c)〔第4図(c)〕—

上記のようにパターニングされた酸化膜70をマスクにして、シリコン基板13自体を、KOH 40重量%、H₂O 60重量%からなり液温85℃のエッチング液を用いて異方性エッチング処理を行う。酸化膜70のない個所が深さ250 μ m程度まで掘り込まれる。異方性エッチングでは、結晶面によってエッチングのされ方が異なるので、後述するように、垂直に掘り込まれる個所と斜め

面の方向に対して角度を持っているので、垂直に掘り込まれず、斜め方向に掘り込まれていくことになり、一定の傾斜角度を有する傾斜面15、15が形成されている。

つぎに、以上のような構造の絶縁基板10に、フォトリソグラフィ技術を用いて各電極を形成する方法について説明する。第7図～第10図は、電極の形成工程を順次示している。

—工程1〔第7図〕—

まず、電極形成個所の全体に、作用極20、対極30を構成する電極材料からなる電極金属層m₁を形成しておく。つぎに、ポジ型レジスト60を全面に塗布した後、作用極20および対極30の外形状に合わせたマスク61で覆って露光し、作用極20および対極30以外の部分のレジスト60を除去する。このとき、参照極40では、パンプ部12'の傾斜面15は十分に露光されるのでレジスト60が除去されているが、その他の3方向の垂直な側面では、レジスト60が除去されずに残っている。

- 工程Ⅱ (第8図) -

上記のようなレジスト60をマスクにして、イオンミリング法で電極金属層 m_1 をエッチングすると、作用極20および対極30以外の部分の電極金属層 m_1 が除去されて、作用極20および対極30が形成される。前記工程でレジスト60が残っていた参照極パンプ部12'の垂直側面については、電極金属層 m_1 が残ったままになっている(第8図(a)において、斜線部が電極金属層 m_1 が残っている部分)。

- 工程Ⅲ (第9図) -

再びポジ型レジスト60を全面に塗布した後、参照極40の外形に合わせたマスク62で覆って露光し、参照極40を形成する部分のレジスト60を除去する。このとき、参照極パンプ部12'の3方の垂直面から上面の一部までをレジスト60で覆って、前工程で残った電極金属層 m_1 が露出しないようにしておく。

- 工程Ⅳ (第10図) -

レジスト60のない参照極40の部分に、通常

の薄膜形成手段等で、参照極40を構成する電極材料からなる電極金属層 m_2 を形成した後、レジスト60を除去する。こうして形成された参照極40は、パンプ部12'の上面に端子部42が形成されるとともに、フレーム11の内側底面に形成された反応部41と端子部42とが、パンプ部12'の傾斜面15でつながっている。パンプ部12'の垂直な側面には前工程で形成された電極金属層 m_1 が残ったままであるが、参照極端子部42は、パンプ部12'の上面中央から傾斜面15側のみに形成されているので、側面の電極金属層 m_1 とは完全に分離されている。

以上のようにして電極20…が作製された絶縁基板10に対し、フレーム11の内側に電解質50を充填すれば、第1図に示すような電気化学式センサが製造される。電解質50の材料や充填方法は、通常のセンサ製造と同様の材料および方法で実施される。例えば、高分子固体電解質の1種であるナフィオン(商標名:デュボン社製)を、フレーム11、凹凸部16およびパンプ部12,

12'を超えない程度の厚みでフレーム11の内側に塗布すればよい。

〔発明の効果〕

以上に述べた、この発明のうち、請求項1記載の発明にかかる電気化学式センサは、絶縁基板の材料として(110)シリコン基板を用いるので、絶縁基板に必要な各種凹凸形状を異方性エッチングで良好に加工でき、センサの構造が正確かつ高密度になり、小型化および性能向上を図ることができる。

作用極と対極の反応部に、垂直側面をもつ多数の凹凸部を設けているので、センサの感度や出力が向上し、その結果センサの小型化を図ることができる。

各極の端子部が、フレーム内で電解質層の上方に露出した突起状のパンプ部に形成されているので、端子部が電解質層と接触せず、外部回路との接続が良好に行える。

フレームの内側に反応部および端子部からなる電極の全体が設けられているので、フォトリソグ

ラフィ技術による電極の形成が容易である。特に、参照極のパンプ部に傾斜面を設けているので、この傾斜面やパンプ部の上面および絶縁基板の内底面のみにフォトリソグラフィ技術におけるパターンニングをすればよく、電極の形成が決めて容易である。

参照極と作用極および対極との電極材料が異なっているので、作用極および対極には電気化学反応を良好に行える電極材料を用い、参照極には作用極の印加電圧が安定するような電極材料を用いるなど、それぞれの電極の機能を最も有効に発揮させることが可能になり、センサ全体の性能向上を図ることができる。

しかも、参照極の端子部と反応部との接続部分を設けるパンプ部の側面が傾斜面になっていることによって、フォトリソグラフィ技術を用いて、異なる電極材料からなる作用極および対極と参照極とを、確実に分離された状態で形成することができ、それぞれの電極の機能を良好に発揮させることができる。

以上の結果、この発明によれば、微細で高精度な電極構造を有し、全体が極めて小型化されるとともに、感度および出力等の性能に優れた電気化学式センサを提供できることになる。

請求項2記載の電気化学式センサの製造方法によれば、絶縁基板の材料として(110)シリコン基板を用い、このシリコン基板を異方性エッチングで掘り込んで、フレーム、パンプ部、凹凸部等を形成するので、各凹凸形状を高精度で能率良く形成することができる。また、各凹凸形状を特定の結晶面に合わせて配置することによって、垂直な側面を備えた凹凸形状と、傾斜面を備えた凹凸形状を、一度のエッチング工程で同時に形成することができる。

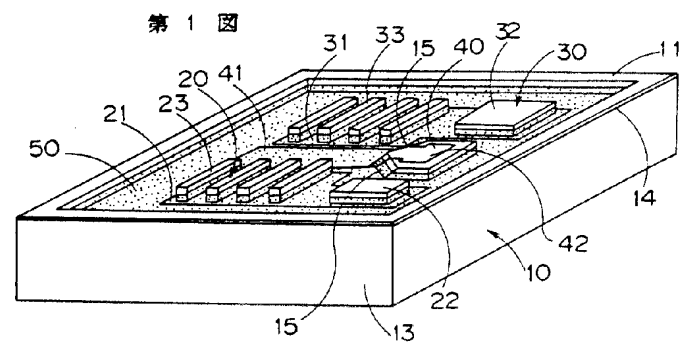
特に、作用極と対極の反応部の凹凸部は垂直な側面に形成するとともに、参照極のパンプ部には傾斜面を形成することができる。その結果、参照極のパンプ部に傾斜面を有することによって、フォトリソグラフィ技術による電極の形成が良好に行われるようになって、電極の微細化すなわちセ

ンサの小型化が図れると同時に、微細で高密度な凹凸部によるセンサ感度や出力の向上をも果たすことが可能になる。

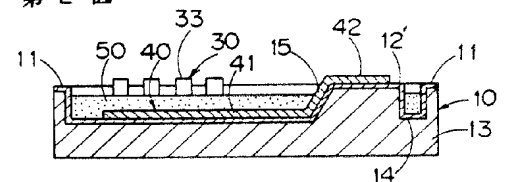
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例にかかる電気化学式センサを示す斜視図、第2図は参照極部分の断面部、第3図は各端子部個所の断面図、第4図は絶縁基板の製造方法を工程順に示す模式的断面図、第5図は絶縁基板表面のレジスト形成パターンを示し、第5図(a)は全体の平面図、第5図(b)は反応部の凹凸部分の拡大平面図、第5図(c)は参照極端子部の拡大平面図、第6図は形成された絶縁基板の平面図、第7図～第10図は電極の作製方法を工程順に示し、各図の(a)は要部平面図、各図の(b)は各端子部の横断面図、各図の(c)は参照極端子部の前図と直交する方向の断面図、第11図は従来例の斜視図、第12図および第13図はレジストのパターンニング状態を示す模式的説明図である。

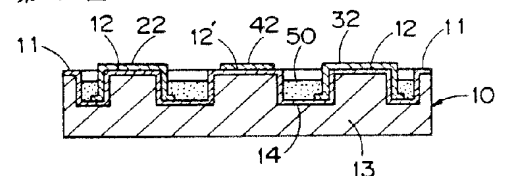
10…絶縁基板 11…フレーム 12, 12'
13…パンプ部 14…シリコン基板 15…絶縁層
16, 16'…傾斜面 20…作用極 21,
31, 41…反応部 22, 32, 42…端子部
23, 33…凹凸部 30…対極 40…参照極
50…電解質層 60…電極形成用のレジスト層
70…シリコン基板のエッチング用レジストパターン m₁, m₂…電極金属層



第2図

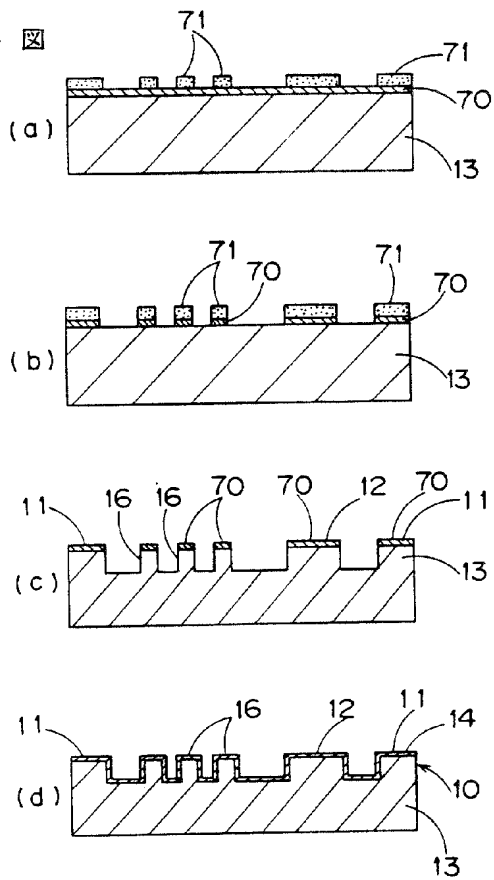


第3図

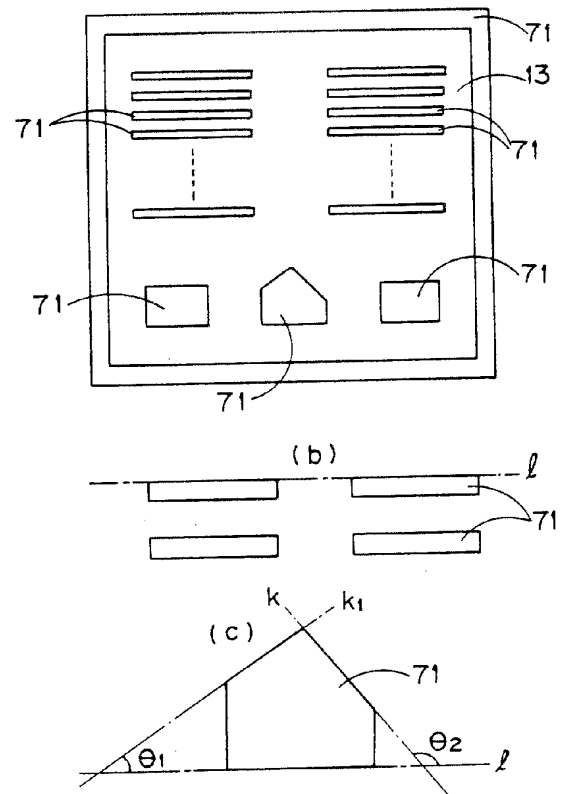


代理人 弁理士 松本武彦

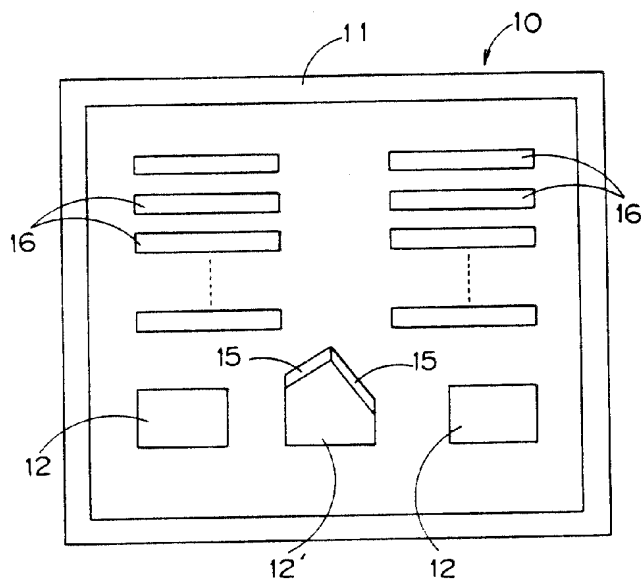
第 4 図



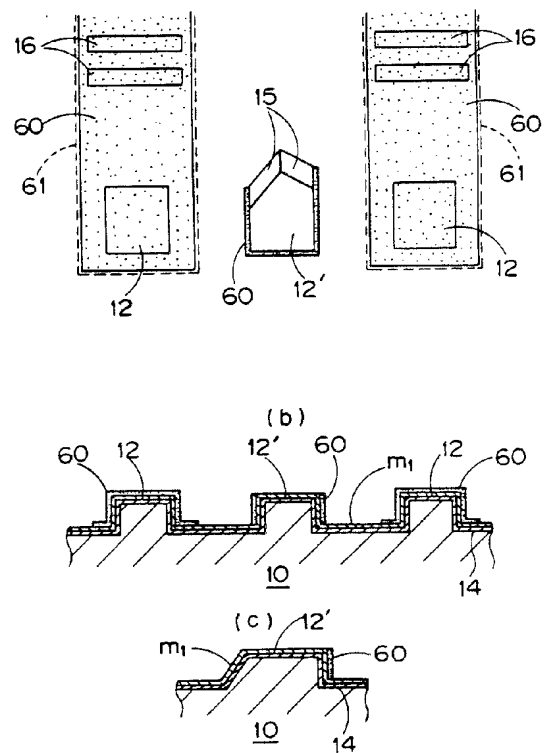
第 5 図
(a)



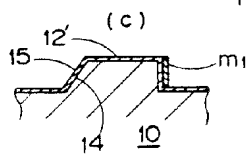
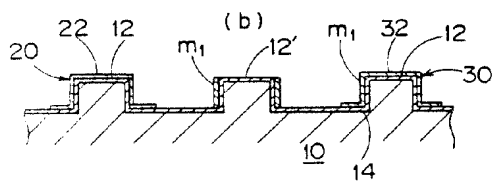
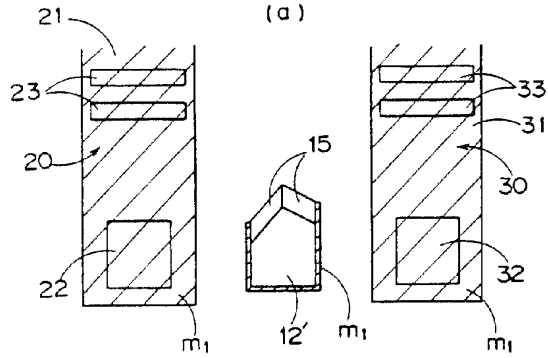
第 6 図



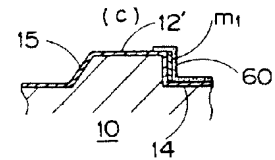
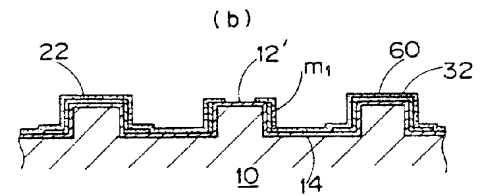
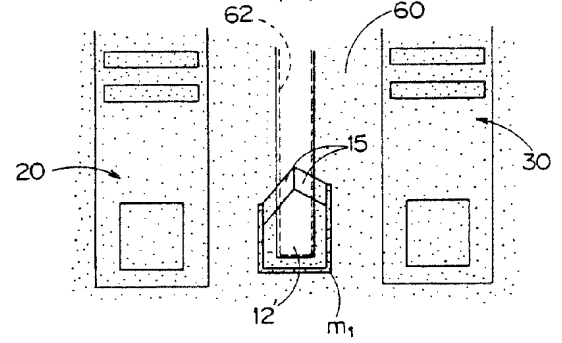
第 7 図
(a)



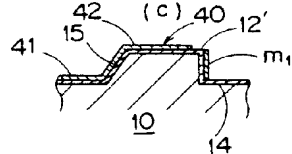
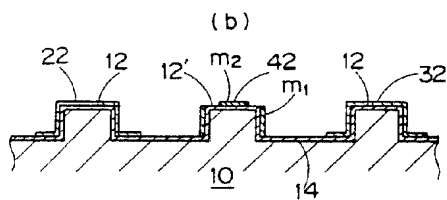
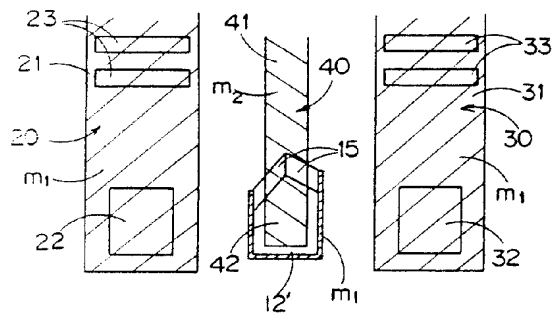
第 8 図
(a)



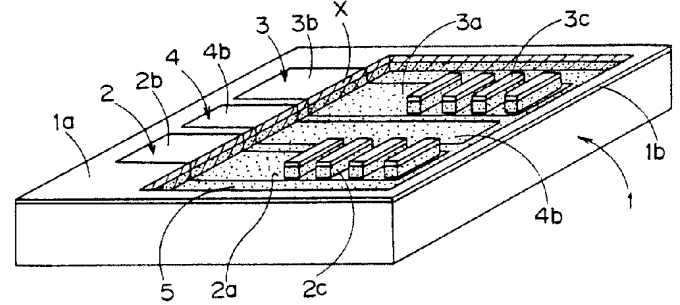
第 9 図
(a)



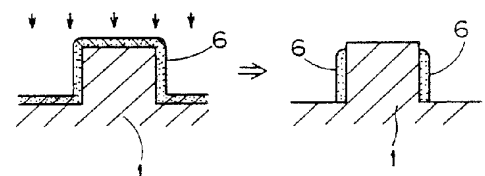
第 10 図
(a)



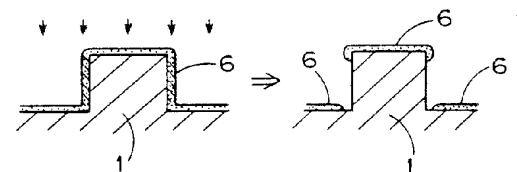
第 11 図



第 12 図



第 13 図



手続補正書 (自発)



平成 1年 9月11日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願平01-161241号

2. 発明の名称

電気化学式センサおよびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1048番地

名 称 (583) 松下電工株式会社

代 表 者 代表取締役 三 好 俊 夫

4. 代理人

住 所 〒545 大阪市阿倍野区阪南町1丁目25番6号
電 話 (06) 622-8218

氏 名 (7346) 弁理士 松 本 武 彦

5. 補正により増加する項数

な し

方式審査 (関)

6. 補正の対象

明細書および図面

7. 補正の内容

① 明細書第5頁第6行に、「各端子部2bは」とあるを、「各端子部2b…は」と訂正する。

② 明細書第6頁第15行に「(課題を解決するための手段)」とあるを、「(発明が解決しようとする課題)」と訂正する。

③ 明細書第19頁第7行～第10行に「実施され、例えば…利用することもできる。」とあるを、下記のとおり訂正する。

- 記 -

「実施される。レジストとしては、ボジ型のレジスト材料が使用される。」

④ 明細書第27頁第16行に「交線ℓと一致するとともに」とあるを、「交線ℓと一致あるいは直交するとともに」と訂正する。

⑤ 明細書第27頁第17行～第18行に「 $\theta_1 = 55^\circ$ になる」とあるを「 $\theta_1 = 55^\circ$ (図は(111)面の場合。(111)面の場合には、交線ℓからマイナス方向に 55°)になる」と訂正する。⑥ 明細書第27頁第19行に「 $\theta_1 = 145^\circ$ になる」とあるを「 $\theta_1 = 145^\circ$ (図は(111)面の場合。(111)面の場合には、交線ℓからマイナス方向に 145°)になる」と訂正する。

⑦ 明細書第28頁第6行に「交線ℓと一致する」とあるを、「交線ℓと一致もしくは直交する」と訂正する。

⑧ 明細書第28頁第17行に「深さ $250\mu\text{m}$ 」とあるを、「深さ $50\mu\text{m}$ 」と訂正する。

⑨ 明細書第29頁第14行～第17行に「側面のうち、フレーム11…3方の側面については」とあるを、「側面のうち、少なくとも凹凸部16の横方向側面については」と訂正する。

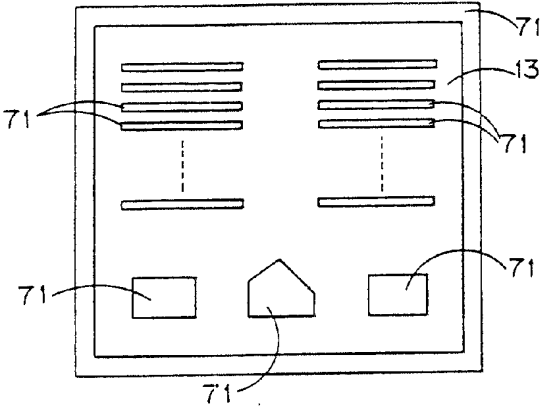
⑩ 明細書第32頁第2行に「材料からな電極金属層 m_1 」とあるを、「材料からなる電極金属層 m_1 」と訂正する。

⑪ 添付図面中、「第5図」を別紙のとおり訂

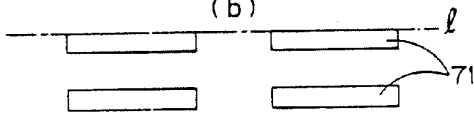
正する。(第5図(c)の符号kを k_1 と訂正)

⑫ 添付図面中、「第11図」を別紙のとおり訂正する。(符号4bを4aと訂正)

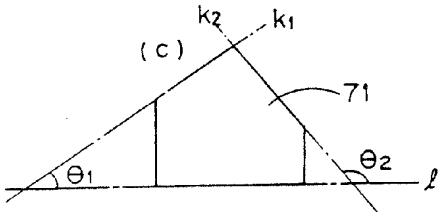
第 5 図
(a)



(b)



(c)



第 11 図

